



Study on the Chemistry of Small-Ring Unsaturated Germanium Compounds : Tetraradicaloid, Transition Metal and Main Group Complexes

| | |
|----------|---|
| 著者 | 伊藤 佑樹 |
| 発行年 | 2014 |
| その他のタイトル | ゲルマニウム不飽和小員環化合物に関する研究：テトララジカロイド、遷移金属及び典型元素錯体 |
| 学位授与大学 | 筑波大学 (University of Tsukuba) |
| 学位授与年度 | 2014 |
| 報告番号 | 12102甲第7096号 |
| URL | http://hdl.handle.net/2241/00124104 |

| | |
|---------|---|
| 氏名（本籍地） | 伊藤 佑樹 （ 愛知県 ） |
| 学位の種類 | 博士（理学） |
| 学位記番号 | 博 甲 第 7096 号 |
| 学位授与年月日 | 平成26年 7月25日 |
| 学位授与の要件 | 学位規則第4条第1項該当 |
| 審査研究科 | 数理物質科学研究科 |
| 学位論文題目 | Study on the Chemistry of Small-Ring Unsaturated Germanium Compounds: Tetraradicaloid, Transition Metal and Main Group Complexes (ゲルマニウム不飽和小員環化合物に関する研究: テトララジカロイド、遷移金属及び典型元素錯体) |

| | | | |
|----|--------|------|-------|
| 主査 | 筑波大学教授 | 理学博士 | 関口 章 |
| 副査 | 筑波大学教授 | 工学博士 | 鍋島 達弥 |
| 副査 | 筑波大学教授 | 理学博士 | 木越 英夫 |
| 副査 | 筑波大学教授 | 工学博士 | 小島 隆彦 |

論文の要旨

含高周期 14 族元素芳香族化合物は π 結合が弱いとされる高周期 14 族元素を組み込んだ系において芳香族性をどの程度維持しうるか興味が持たれるところであり、古くから精力的に研究が展開されている。しかし、骨格元素が全て高周期 14 族元素からなる系はほとんど例がなく、骨格が全てゲルマニウムからなる系に至っては当研究室で合成に成功している 2π 電子系シクロトリゲルメニウムイオンの一例に限られていた。本研究では、当研究室において開発されたゲルマニウム三員環化合物シクロトリゲルメンを出発原料として、 2π 電子ホモ芳香族性を示すシクロトリゲルマシクロブテニリウムイオン及び 6π 電子テトラゲルマシクロブタジエンジアニオンを合成し、その芳香族性と反応性の解明を目的とした。さらに、これらの反応性を検討していく過程で得られたスピロ-ビス[ペンタゲルマ[1.1.1]プロペラン]やテトラゲルマシクロブタジエン遷移金属錯体及び典型元素錯体の構造や性質についても明らかにした。

第一章では、ホモ芳香族化合物の中でも最も代表的なシクロブテニリウムイオンのゲルマニウム類縁体を合成し、そのホモ芳香族性について明らかにすると共に一電子還元によってトリゲルマアリルラジカルが得られることを見いだした。第二章では、第一章で得られたアリルラジカルとジゲルメンを共熱することで得られるトリシクロ[2.1.0.0^{2,5}]ペンタンの高周期 14 族元素類縁体の光反応からスピロビス[ペンタゲルマ[1.1.1]プロペラン]を合成し、この化合物が二つの一重項ビラジカロイドを有するテトララジカロイドであることを明らかにした。第三章では、 6π 電子テトラゲルマシクロブタジエンジアニオンを合成し、骨格に高周期 14 族元素を組み込んだ結果、芳香族性を維持できなくなり、大きく歪んだ構造を持つことを明らかにした。また、遷移金属錯体の配位子としての応用も可能であり、高周期 14 族元素に特徴的な高い HOMO に由来してテトラゲルマシクロブタジエン配位子が強い π 配位性を示すことを明らかにした。第四章では、テトラゲルマシクロブタジエンジアニオン種を用いて頂点にゲルマニウム及びスズ原子などの高周期 14 族元

素を有する四角錐型分子「ピラミダン」の高周期 14 族元素類縁体の合成に成功した。さらに、四員環骨格が炭素からなるピラミダンの合成にも成功し、ピラミッドの頂点に導入した高周期 14 族元素がジカチオン性を、底辺の四員環状がジアニオン性を持つことを明らかにした。

審 査 の 要 旨

〔批評〕 芳香族性は基礎化学的にも重要な概念の一つであることから古くから研究が展開されているものの未踏な領域も多く存在する。例えば、骨格に高周期 14 族元素を組み込んだ芳香族化合物の構造や性質については、これまでに報告例が限られていることからその合成や芳香族性の解明には興味を持たれていた。従って、 2π 電子系ホモ芳香族性を示すシラトリゲルマシクロブテニリウムイオン及び 6π 電子系テトラゲルマシクロブタジエンジアニオンの合成を通して、高周期 14 族元素の芳香族性に関する新たな知見を与えた本研究は高周期 14 族元素の化学のみならず有機化学においても重要な意味を持つ意義の大きい研究であると言える。さらに、シラトリゲルマシクロブテニリウムイオンからかご状化合物トリシクロ[2.1.0.0^{2,5}]ペンタンの高周期類縁体を経て合成したスピロ-ビス[ペンタゲルマ[1.1.1]プロペラン]についてもテトララジカロイド性を有することを明らかにするなど興味深い知見を明らかにしている。また、合成に成功したシクロブタジエンジアニオン種を遷移金属錯体や典型元素錯体への配位子として展開したことも特筆すべき点であると言える。特に、炭素原子五つからなる四角錐型分子ピラミダンと呼ばれる分子の高周期 14 族元素類縁体を合成し、頂点のゲルマニウムやスズ原子の混成状態や四員環骨格との結合様式を実験的に初めて明らかにしたことからも、本研究は先駆的かつ独創的な研究であると判断できる。

〔最終試験結果〕 平成 26 年 6 月 18 日、数理物質科学研究科学学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

〔結論〕 上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士(理学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。